

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2021/122060 A1**

(43) Date de la publication internationale  
24 juin 2021 (24.06.2021)

(51) Classification internationale des brevets :

C10G 49/04 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)  
B01J 23/755 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,  
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2020/084661

**Publiée:**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(22) Date de dépôt international :

04 décembre 2020 (04.12.2020)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR1914602 17 décembre 2019 (17.12.2019) FR

(71) Déposant : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR] ; 1  
et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON  
CEDEX (FR).

(72) Inventeurs : **BOUALLEG, Malika** ; IFP Energies nou-  
velles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MAL-  
MAISON CEDEX (FR). **JOTHIE, Laetitia** ; IFP Ener-  
gies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-  
MALMAISON CEDEX (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,  
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),  
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,

(54) Title: CATALYST FOR THE HYDROGENATION OF AROMATIC COMPOUNDS OBTAINED FROM MELTED SALTS AND AN ORGANIC ADDITIVE

(54) Titre : CATALYSEUR POUR L'HYDROGENATION DE COMPOSES AROMATIQUES OBTENU A PARTIR DE SELS FONDUS ET D'UN ADDITIF ORGANIQUE

(57) Abstract: Disclosed is a catalyst for hydrogenating aromatic compounds obtainable by a process comprising at least the following steps: a) bringing the alumina support in contact with at least one organic additive; b) bringing the alumina support in contact with at least one nickel metal salt, the melting temperature of which is between 20 °C and 150 °C; c) heating while stirring the solid mixture obtained at the end of steps a) and b); d) drying the catalyst precursor at the end of step c); e) performing a heat treatment step of the dried catalyst precursor obtained at the end of step d).

(57) Abrégé : Catalyseur d'hydrogénation de composés aromatiques susceptible d'être obtenu par le procédé comprenant au moins les étapes suivantes: a) on met en contact le support d'alumine avec au moins un additif organique b) on met en contact le support d'alumine avec au moins un sel métallique de nickel, dont la température de fusion dudit sel métallique est comprise entre 20°C et 150°C; c) on chauffe sous agitation le mélange solide obtenu à l'issue des étapes a) et b); d) on sèche le précurseur de catalyseur à l'issue de l'étape c); e) on réalise une étape de traitement thermique du précurseur de catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape d).

WO 2021/122060 A1

## CATALYSEUR POUR L'HYDROGENATION DE COMPOSES AROMATIQUES OBTENU A PARTIR DE SELS FONDUS ET D'UN ADDITIF ORGANIQUE

### Domaine technique

La présente invention concerne un catalyseur destiné particulièrement à l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés, et plus particulièrement, en hydrogénation de composés aromatiques.

### Etat de la technique

Les catalyseurs les plus actifs dans des réactions d'hydrogénation sont classiquement à base de métaux nobles tels que le palladium ou le platine. Ces catalyseurs sont utilisés industriellement en raffinage et en pétrochimie pour la purification de certaines coupes pétrolières par hydrogénation, notamment dans des réactions d'hydrogénation sélective de molécules polyinsaturées telles que les dioléfines, les acétyléniques ou les alcénylaromatiques, ou dans des réactions d'hydrogénation d'aromatiques. Il est souvent proposé de substituer le palladium par le nickel, métal moins actif que le palladium qu'il est donc nécessaire de disposer en plus grande quantité dans le catalyseur. Ainsi, les catalyseurs à base de nickel ont généralement une teneur en métal entre 5 et 60% pds de nickel par rapport au catalyseur.

La vitesse de la réaction d'hydrogénation est gouvernée par plusieurs critères, tels que la diffusion des réactifs à la surface du catalyseur (limitations diffusionnelles externes), la diffusion des réactifs dans la porosité du support vers les sites actifs (limitations diffusionnelles internes) et les propriétés intrinsèques de la phase active telles que la taille des particules métalliques et la répartition de la phase active au sein du support.

En ce qui concerne les limitations diffusionnelles internes, il est important que la distribution poreuse des macropores et mésopores soit adaptée à la réaction souhaitée afin d'assurer la diffusion des réactifs dans la porosité du support vers les sites actifs ainsi que la diffusion des produits formés vers l'extérieur.

Les catalyseurs d'hydrogénation de composés aromatiques sont généralement à base de métaux du groupe VIII du tableau périodique, de préférence le palladium ou le nickel. Le métal se présente sous la forme de particules métalliques déposées sur un support. La teneur en métal, la taille des particules de métal et la répartition de la phase active dans le



support font partie des critères qui ont une importance sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs. En ce qui concerne la taille des particules métalliques, il est généralement admis que le catalyseur est d'autant plus actif que la taille des particules métalliques est petite. De plus, il est important d'obtenir une répartition en taille des particules centrée sur la  
5 valeur optimale ainsi qu'une répartition étroite autour de cette valeur.

La teneur souvent importante de nickel dans les catalyseurs d'hydrogénation nécessite des voies de synthèse particulières.

La voie la plus classique de préparation de ces catalyseurs est l'imprégnation du support par une solution aqueuse d'un précurseur de nickel, suivie généralement d'un séchage et d'une  
10 calcination. Avant leur utilisation dans des réactions d'hydrogénation ces catalyseurs sont généralement réduits afin d'obtenir la phase active qui est sous forme métallique (c'est-à-dire à l'état de valence zéro). Les catalyseurs à base de nickel sur alumine préparés par une seule étape d'imprégnation permettent généralement d'atteindre des teneurs en nickel comprises entre 12 et 15 % poids de nickel environ, selon le volume poreux de l'alumine  
15 utilisée. Lorsqu'on souhaite préparer des catalyseurs ayant une teneur en nickel plus élevée, plusieurs imprégnations successives sont souvent nécessaires pour obtenir la teneur en nickel souhaitée, suivie d'au moins une étape de séchage, puis éventuellement d'une étape de calcination entre chaque imprégnation.

Ainsi, le document WO2011/080515 décrit un catalyseur à base de nickel sur alumine actif  
20 en hydrogénation notamment des aromatiques, ledit catalyseur ayant une teneur en nickel supérieure à 35% poids par rapport au poids total du catalyseur, et une grande dispersion du nickel métallique sur la surface d'une alumine à porosité très ouverte et à surface spécifique élevée. Le catalyseur est préparé par au moins quatre imprégnations successives. La préparation de catalyseurs de nickel ayant une teneur en nickel élevée par la voie  
25 d'imprégnation implique ainsi un enchaînement de nombreuses étapes ce qui augmente les coûts de fabrication associés.

Une autre voie de préparation également utilisée pour obtenir des catalyseurs à forte teneur en nickel est la coprécipitation. La coprécipitation consiste généralement en une coulée  
30 simultanée dans un réacteur batch à la fois d'un sel d'aluminium (le nitrate d'aluminium par exemple) et d'un sel du nickel (le nitrate de nickel par exemple). Les deux sels précipitent simultanément. Puis une calcination à haute température est nécessaire pour faire la transition du gel d'alumine (boehmite par exemple) vers l'alumine. Par cette voie de préparation, des teneurs jusqu'à 70% poids en nickel sont atteintes. Des catalyseurs

préparés par coprécipitation sont par exemple décrits dans les documents US 4 273 680, US 8 518 851 et US 2010/0116717.

Enfin, on connaît également la voie de préparation par comalaxage. Le comalaxage consiste généralement en un mélange d'un sel de nickel avec un gel d'alumine tel que la boehmite, ledit mélange étant par la suite mis en forme, généralement par extrusion, puis séché et calciné. Le document US 5 478 791 décrit un catalyseur à base de nickel sur alumine ayant une teneur en nickel comprise entre 10 et 60% poids et une taille de particules de nickel comprise entre 15 et 60 nm, préparé par comalaxage d'un composé de nickel avec un gel d'alumine, suivi d'une mise en forme, d'un séchage et d'une réduction.

Par ailleurs, en vue d'obtenir de meilleures performances catalytiques, notamment une meilleure sélectivité et/ou activité, il est connu dans l'état de la technique de procéder à l'utilisation d'additifs de type composés organiques pour la préparation de catalyseurs métalliques d'hydrogénation sélective ou d'hydrogénation des aromatiques.

Par exemple, la demande FR2984761 divulgue un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation sélective comprenant un support et une phase active comprenant un métal du groupe VIII, ledit catalyseur étant préparé par un procédé comprenant une étape de d'imprégnation d'une solution contenant un précurseur du métal du groupe VIII et un additif organique, plus particulièrement un composé organique présentant une à trois fonctions acides carboxyliques, une étape de séchage du support imprégné, et une étape de calcination du support séché afin d'obtenir le catalyseur.

Le document US2006/0149097 divulgue un procédé d'hydrogénation de composés aromatiques de type acide benzenepolycarboxylique en présence d'un catalyseur comprenant une phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII, lequel catalyseur étant préparé par un procédé comprenant une étape d'imprégnation d'une solution contenant un précurseur du métal du groupe VIII et une étape d'imprégnation d'un additif organique de type amine ou acide aminé. L'étape d'imprégnation de l'additif organique peut être réalisé avant ou après l'étape d'imprégnation de la phase active, ou même simultanément.

Par ailleurs, l'utilisation de sels fondus en tant que précurseurs de la phase active d'un catalyseur ou d'une masse de captation est également connue de la littérature.

Par exemple, le document US 5,036,032 divulgue une méthode de préparation de catalyseur supporté à base de cobalt par la mise en contact (de l'ordre de quelques dizaines de



secondes) d'un support dans un bain de sel fondu de nitrate de cobalt, suivi d'une étape de séchage et de réduction sans calcination intermédiaire. Cette méthode permet la localisation préférentielle de la phase cobalt en périphérie du support. Néanmoins, la méthode ne permet pas un contrôle précis de la quantité de phase active (ici le cobalt) déposée en raison du  
5 temps de contact très court. D'autre part, l'absence d'étape de calcination est risquée puisque la réaction entre l'élément réduction et les nitrates dans le solide est très exothermique. Enfin, cette méthode nécessite de manipuler de grandes quantités de nitrate de cobalt (toxique) sous forme liquide et en température, avec des ratios d'environ 4 grammes de précurseurs de phase active pour 1 gramme de support. Les catalyseurs  
10 obtenus par cette voie de préparation sont utilisés pour la synthèse d'hydrocarbures Fischer-Tropsch.

Il est connu de Chem. Mater., 1999, 11, p.1999-2007 de préparer des phosphates mixtes par une voie de type sels fondus. Le mélange réactionnel contient un sel de précurseur métallique (notamment  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ), une source de phosphore ( $\text{NH}_4\text{HPO}_4$ ), et un  
15 nitrate de métal alcalin (Na ou K). Ces préparations sont réalisées à des températures élevées de l'ordre de 400 à 450°C. Des solides de type phosphates mixtes sont obtenus, par exemple  $\text{Na}_3\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  ou  $\text{Na}_9\text{Co}_3(\text{PO}_4)_5$ . Ces solides peuvent trouver des applications en échange d'ions, conduction ionique à haute température ou en catalyse.

Le document GB 191308864 divulgue un procédé de synthèse de catalyseur massique à  
20 base de nickel ou de cobalt pour la production d'hydrogène par reformage à la vapeur (« *steam-reforming* » selon la terminologie anglo-saxonne). Ces catalyseurs peuvent être obtenus par liquéfaction de sels métalliques à température modérées puis coulées dans un moule avant traitement thermique de calcination.

La publication de J.-Y. Tilquin intitulée « *Intercalation of  $\text{CoCl}_2$  into graphite: Mixing method vs molten salt method* » publiée dans Carbon, 35(2), p. 299-306, 1997, propose l'utilisation  
25 sous forme de sel fondu d'un mélange  $\text{CoCl}_2$ -NaCl à haute température (450-580°C) pour l'intercalation entre des feuillets de graphite. Ces composés d'intercalation de graphite trouvent des applications en catalyse pour la réduction de l'oxygène dans les piles à combustibles à électrolyte polymère.

## Objets de l'invention

La présente invention concerne ainsi un nouveau type de catalyseur qui, de par son procédé de préparation spécifique, permet d'obtenir un catalyseur comprenant des performances au moins aussi bonnes, voir meilleures, en terme d'activité dans le cadre des réactions d'hydrogénation de composés aromatiques, tout en utilisant une quantité de phase active à base de nickel égale, voire inférieure, à celle utilisée typiquement dans l'état de la technique. De plus, ce procédé de préparation conduit à un catalyseur présentant une taille de particules de nickel inférieure à 18 nm, conférant une activité intrinsèque de la phase active de nickel importante. Ce procédé de préparation, mis en œuvre ici, permet sans ajout de solvant, et donc en un nombre d'étape très limité et surtout inférieur au procédé de préparation classique (par imprégnation), l'obtention d'un catalyseur dont les performances catalytiques sont supérieures aux catalyseurs classiques (notamment pas de préparation en amont de solution avec Ni et/ou additif, et pas de séchage intermédiaire).

Un objet selon l'invention concerne un catalyseur d'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques comprenant une phase active à base de nickel et un support d'alumine, ladite phase active ne comprend pas de métal du groupe VIB, ledit catalyseur comprenant entre 20 et 60 % poids de nickel élémentaire par rapport au poids total du catalyseur, la taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, est inférieure à 18 nm, ledit catalyseur étant susceptible d'être obtenu par le procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) on met en contact le support d'alumine avec au moins un additif organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel étant supérieur à 0,05 mol/mol ;
- b) on met en contact le support d'alumine avec au moins un sel métallique de nickel, à une température inférieure à la température de fusion dudit sel métallique de nickel, pour former un mélange solide, le rapport massique entre ledit sel métallique et le support d'alumine étant compris entre 0,1 et 2,3, les étapes a) et b) étant réalisées soit successivement dans cet ordre, soit simultanément ;
- c) on chauffe sous agitation le mélange solide obtenu à l'issue des étapes a) et b) à une température comprise entre la température du fusion dudit sel métallique et 200°C, pour obtenir un précurseur de catalyseur ;



d) on sèche le précurseur de catalyseur à l'issue de l'étape c) à une température inférieure à 250°C pour obtenir un précurseur de catalyseur séché ;

e) on réalise une étape de traitement thermique du précurseur de catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape d) à une température comprise entre 250 et 1000°C.

5 De préférence, la taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, est comprise entre 0,5 et 12 nm, plus préférentiellement entre 1 et 5 nm.

Un autre objet selon l'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques comprenant une phase active à base de nickel et un support d'alumine, ladite phase active ne comprend pas de  
10 métal du groupe VIB, ledit catalyseur comprenant entre 20 et 60 % poids de nickel élémentaire par rapport au poids total du catalyseur, la taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, est inférieure à 18 nm, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) on met en contact le support d'alumine avec au moins un additif organique comprenant de  
15 l'oxygène et/ou de l'azote, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel étant supérieur à 0,05 mol/mol ;

b) on met en contact le support d'alumine avec au moins un sel métallique de nickel, à une température inférieure à la température de fusion dudit sel métallique de nickel, pour former un mélange solide, le rapport massique entre ledit sel métallique et le support  
20 d'alumine étant compris entre 0,1 et 2,3,

les étapes a) et b) étant réalisées soit successivement dans cet ordre, soit simultanément ;

c) on chauffe sous agitation le mélange solide obtenu à l'issue des étapes a) et b) à une température comprise entre la température du fusion dudit sel métallique et 200°C, pour  
25 obtenir un précurseur de catalyseur ;

d) on sèche le précurseur de catalyseur à l'issue de l'étape c) à une température inférieure à 250°C pour obtenir un précurseur de catalyseur séché ;

e) on réalise une étape de traitement thermique du précurseur de catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape d) à une température comprise entre 250 et 1000°C.

30

De préférence, la température de fusion dudit sel métallique est comprise entre 20°C et 150°C.

De préférence, on réalise une étape e) de traitement thermique du précurseur de catalyseur séché obtenu à l'étape d) à une température comprise entre 250°C et 1000°C.

De préférence, le rapport molaire entre ledit additif organique introduit à l'étape a) et l'élément nickel introduit à l'étape b) est compris entre 0,1 et 5,0 mol/mol.

- 5 Dans un mode de réalisation selon l'invention, les étapes a) et b) sont réalisées simultanément.

De préférence, l'additif organique est choisi parmi les aldéhydes renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule, les cétones ou polycétones renfermant 3 à 18 atomes de carbone par molécule, les éthers et les esters renfermant 2 à 14 atomes de carbone par molécule, les alcools ou polyalcools renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule et les acides carboxyliques ou polyacides carboxyliques renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule, ou une combinaison des différents groupes fonctionnels ci-dessus.

Plus préférentiellement, ledit additif organique de l'étape a) est choisi parmi l'acide formique, le formaldéhyde, l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide glycolique, l'acide malonique, l'acide lévulinique, l'éthanol, le méthanol, le formiate d'éthyle, le formiate de méthyle, le paraldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide gamma-valérolactone, le glucose et le sorbitol.

Plus préférentiellement, l'additif organique est choisi parmi l'acide citrique, l'acide formique, l'acide glycolique, l'acide lévulinique et l'acide oxalique.

- 20 De préférence, l'étape c) est réalisée au moyen d'un tambour fonctionnant à une vitesse comprise entre 4 et 70 tours par minute.

De préférence, à l'étape b) le rapport massique entre ledit sel métallique et le support d'alumine est compris entre 0,2 et 2.

Un autre objet selon l'invention concerne un procédé d'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou polyaromatique contenu dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, ledit procédé étant réalisé en phase gazeuse ou en phase liquide, à une température comprise entre 30 et 350°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h<sup>-1</sup>, en présence d'un catalyseur selon l'invention ou préparé selon le procédé de préparation selon l'invention.



## Description détaillée de l'invention

### Définitions

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 5 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

On entend par la surface spécifique du catalyseur ou du support utilisé pour la préparation du catalyseur selon l'invention, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode 10 BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique « The Journal of American Society », 60, 309, (1938).

Dans la présente demande, le terme «comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments non récités. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et 15 fermé « consister ».

Par « macropores », on entend des pores dont l'ouverture est supérieure à 50 nm.

Par « mésopores », on entend des pores dont l'ouverture est comprise entre 2 nm et 50 nm, bornes incluses.

Par « micropores », on entend des pores dont l'ouverture est inférieure à 2 nm.

20 On entend par volume poreux total du catalyseur ou du support utilisé pour la préparation du catalyseur selon l'invention le volume mesuré par intrusion au porosimètre à mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar (400 MPa), utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°. L'angle de mouillage a été pris égal à 140° en suivant les recommandations de l'ouvrage « Techniques de 25 l'ingénieur, traité analyse et caractérisation », pages 1050-1055, écrit par Jean Charpin et Bernard Rasneur.

Afin d'obtenir une meilleure précision, la valeur du volume poreux total correspond à la valeur du volume poreux total mesuré par intrusion au porosimètre à mercure mesurée sur l'échantillon moins la valeur du volume poreux total mesuré par intrusion au porosimètre à 30 mercure mesurée sur le même échantillon pour une pression correspondant à 30 psi (environ 0,2 MPa).

Le volume des macropores et des mésopores est mesuré par porosimétrie par intrusion de mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar (400 MPa), utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°. On fixe à 0,2 MPa la valeur à partir de laquelle le mercure remplit tous les vides intergranulaires, et on considère qu'au-delà le mercure pénètre dans les pores de l'échantillon.

Le volume macroporeux du catalyseur ou du support utilisé pour la préparation du catalyseur selon l'invention est défini comme étant le volume cumulé de mercure introduit à une pression comprise entre 0,2 MPa et 30 MPa, correspondant au volume contenu dans les pores de diamètre apparent supérieur à 50 nm.

Le volume mésoporeux du catalyseur ou du support utilisé pour la préparation du catalyseur selon l'invention est défini comme étant le volume cumulé de mercure introduit à une pression comprise entre 30 MPa et 400 MPa, correspondant au volume contenu dans les pores de diamètre apparent compris entre 2 et 50 nm.

Le volume des micropores est mesuré par porosimétrie à l'azote. L'analyse quantitative de la microporosité est effectuée à partir de la méthode "t" (méthode de Lippens-De Boer, 1965) qui correspond à une transformée de l'isotherme d'adsorption de départ comme décrit dans l'ouvrage « Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications » écrit par F. Rouquérol, J. Rouquérol et K. Sing, Academic Press, 1999.

On définit également le diamètre médian mésoporeux comme étant le diamètre tel que tous les pores, parmi l'ensemble des pores constituant le volume mésoporeux, de taille inférieure à ce diamètre constituent 50% du volume mésoporeux total déterminé par intrusion au porosimètre à mercure.

On définit également le diamètre médian macroporeux comme étant le diamètre tel que tous les pores, parmi l'ensemble des pores constituant le volume macroporeux, de taille inférieure à ce diamètre constituent 50% du volume macroporeux total déterminé par intrusion au porosimètre à mercure.

On entend par « taille des particules de nickel » le diamètre des cristallites de nickel sous forme oxyde. Le diamètre des cristallites de nickel sous forme oxyde est déterminé par diffraction des rayons X, à partir de la largeur de la raie de diffraction située à l'angle  $2\theta=43^\circ$  (c'est-à-dire selon la direction cristallographique [200]) à l'aide de la relation de Scherrer. Cette méthode, utilisée en diffraction des rayons X sur des poudres ou échantillons polycristallins qui relie la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à la taille des particules,



est décrite en détail dans la référence : Appl. Cryst. (1978), 11, 102-113 « Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size », J. I. Langford and A. J. C. Wilson.

La teneur en nickel est mesurée par fluorescence X.

## 5 Catalyseur

La teneur en nickel dans ledit catalyseur selon l'invention est avantageusement comprise entre 20 et 60 % poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, plus préférentiellement entre 20 et 50 % poids et encore plus préférentiellement entre 20 et 45 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

10 La phase active du catalyseur ne comprend pas de métal du groupe VIB. Elle ne comprend notamment pas de molybdène ou de tungstène. De préférence, le catalyseur est constitué d'une phase active constituée uniquement de nickel et d'un support d'alumine.

La taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, est inférieure à 18 nm, de préférence inférieure à 15 nm, plus préférentiellement comprise entre  
15 0,5 et 12 nm, de manière préférée comprise entre 1 et 8 nm, de manière encore plus préférée entre 1 et 6 nm, et encore plus préférentiellement entre 1 et 5 nm.

Ledit catalyseur est généralement présenté sous toutes les formes connues de l'Homme du métier, par exemple sous forme de billes (ayant généralement un diamètre compris entre 1 et 8 mm), d'extrudés, de tablettes, de cylindres creux. De préférence, il est constitué  
20 d'extrudés de diamètre généralement compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm et de manière très préférée entre 1,0 et 2,5 mm et de longueur moyenne comprise entre 0,5 et 20 mm. On entend par « diamètre moyen » des extrudés le diamètre moyen du cercle circonscrit à la section droite de ces extrudés. Le catalyseur peut être  
25 avantageusement présenté sous la forme d'extrudés cylindriques, multilobés, trilobés ou quadrilobés. De préférence sa forme sera trilobée ou quadrilobée. La forme des lobes pourra être ajustée selon toutes les méthodes connues de l'art antérieur.

La surface spécifique du catalyseur est généralement supérieure ou égale à 30 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure ou égale à 50 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement comprise entre 60 m<sup>2</sup>/g et 500 m<sup>2</sup>/g, et encore plus préférentiellement comprise entre 70 m<sup>2</sup>/g et 400 m<sup>2</sup>/g.

Le volume total poreux du catalyseur est généralement compris entre 0,1 et 1,5 cm<sup>3</sup>/g, de préférence compris entre 0,35 et 1,2 cm<sup>3</sup>/g, et encore plus préférentiellement compris entre 0,4 et 1,0 cm<sup>3</sup>/g, et encore plus préférentiellement entre 0,45 et 0,9 cm<sup>3</sup>/g.

5 Le catalyseur présente avantageusement un volume macroporeux inférieur ou égal à 0,6 mL/g, de préférence inférieur ou égal à 0,5 mL/g, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,4 mL/g, et encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,3 mL/g.

Le volume mésoporeux du catalyseur est généralement d'au moins 0,10 mL/g, de préférence d'au moins 0,20 mL/g, de manière préférée compris entre 0,25 mL/g et 0,80 mL/g, de manière plus préférée entre 0,30 et 0,65 mL/g.

10 Le diamètre médian mésoporeux du catalyseur est avantageusement compris entre 3 nm et 25 nm, et de préférence entre 6 et 20 nm, et de manière particulièrement préférée compris entre 8 et 18 nm.

15 Le catalyseur présente avantageusement un diamètre médian macroporeux compris entre 50 et 1500 nm, de préférence entre 80 et 1000 nm, de manière encore plus préférée compris entre 250 et 800 nm.

De préférence, le catalyseur présente une faible microporosité, de manière très préférée il ne présente aucune microporosité.

### Support

20 Selon l'invention, le support est une alumine c'est-à-dire que le support comporte au moins 95%, de préférence au moins 98%, et de manière particulièrement préférée au moins 99% poids d'alumine par rapport au poids du support. L'alumine présente généralement une structure cristallographique du type alumine delta, gamma ou thêta, seule ou en mélange.

25 Selon l'invention, le support d'alumine, peut comprendre des impuretés telles que les oxydes de métaux des groupes IIA, IIIB, IVB, IIB, IIIA, IVA selon la classification CAS, de préférence la silice, le dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium, ou encore des métaux alcalins, de préférence le lithium, le sodium ou le potassium, et/ou les alcalino-terreux, de préférence le magnésium, le calcium, le strontium ou le baryum ou encore du soufre.



La surface spécifique du support est généralement supérieure ou égale à 30 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure ou égale à 50 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement comprise entre 60 m<sup>2</sup>/g et 500 m<sup>2</sup>/g, et encore plus préférentiellement comprise entre 70 m<sup>2</sup>/g et 400 m<sup>2</sup>/g.

5 Le volume total poreux du support est généralement compris entre 0,1 et 1,5 cm<sup>3</sup>/g, de préférence compris entre 0,35 et 1,2 cm<sup>3</sup>/g, et encore plus préférentiellement compris entre 0,4 et 1,0 cm<sup>3</sup>/g, et encore plus préférentiellement entre 0,45 et 0,9 cm<sup>3</sup>/g.

Le support présente avantageusement un volume macroporeux inférieur ou égal à 0,6 mL/g, de préférence inférieur ou égal à 0,5 mL/g, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,4 mL/g, et encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,3 mL/g.

10 Le volume mésoporeux du support est généralement d'au moins 0,10 mL/g, de préférence d'au moins 0,20 mL/g, de manière préférée compris entre 0,25 mL/g et 0,80 mL/g, de manière plus préférée entre 0,30 et 0,65 mL/g.

Le diamètre médian mésoporeux du support est avantageusement compris entre 3 nm et 25 nm, et de préférence entre 6 et 20 nm, et de manière particulièrement préférée compris entre  
15 8 et 18 nm.

Le support présente avantageusement un diamètre médian macroporeux compris entre 50 et 1500 nm, de préférence entre 80 et 1000 nm, de manière encore plus préférée compris entre 250 et 800 nm.

De préférence, le support présente une faible microporosité, de manière très préférée il ne  
20 présente aucune microporosité.

### Procédé de préparation

Les étapes du procédé de préparation du catalyseur sont décrites en détail ci-après.

#### Etape a)

Selon l'étape a) du procédé de préparation du catalyseur, on met en contact le support avec  
25 au moins au moins un additif organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote, de préférence choisi parmi les aldéhydes renfermant de 1 à 14 atomes de carbone par molécule (de préférence de 2 à 12), les cétones ou polycétones renfermant de 3 à 18 (de préférence de 3 à 12) atomes de carbone par molécule, les éthers ou les esters renfermant de 2 à 14 (de préférence de 3 à 12) atomes de carbone par molécule, les alcools ou polyalcools  
30 renfermant de 1 à 14 ( de préférence de 2 à 12) atomes de carbone par molécule et les acides carboxyliques ou polyacides carboxyliques renfermant de 1 à 14 (de préférence de 1

à 12) atomes de carbone par molécule. L'additif organique peut être composé d'une combinaison des différents groupes fonctionnels cités ci-dessus.

De préférence, l'additif organique est choisi parmi l'acide formique HCOOH, le formaldéhyde CH<sub>2</sub>O, l'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH, l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide glycolique (HOOC-CH<sub>2</sub>-OH), l'acide malonique (HOOC-CH<sub>2</sub>-COOH), l'acide lévulinique (CH<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H), l'éthanol, le méthanol, le formiate d'éthyle HCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, le formiate de méthyle HCOOCH<sub>3</sub>, le paralaldéhyde (CH<sub>3</sub>-CHO)<sub>3</sub>, l'acétaldéhyde C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, l'acide gamma-valérolactone (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), le glucose et le sorbitol.

De manière particulièrement préférée, l'additif organique est choisi parmi l'acide citrique, l'acide formique, l'acide glycolique, l'acide lévulinique et l'acide oxalique.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, ladite étape a) est réalisée par mise en contact du support avec au moins un additif organique se présentant sous la forme d'une poudre.

Dans un autre mode de réalisation selon l'invention, ladite étape a) est réalisée par mise en contact du support avec au moins un additif organique se présentant sous la forme d'une poudre dissoute dans une quantité minimale d'eau. On entend par quantité minimale d'eau la quantité d'eau permettant la dissolution au moins partielle dudit additif organique dans l'eau. Cette quantité minimale d'eau ne peut pas être assimilable à un solvant. Dans ce cas, et lorsque l'étape d'introduction de l'additif est réalisé séparément de l'introduction du précurseur de la phase active du catalyseur (i.e. les étapes a) et b) sont réalisées séparément) chaque étape de mise en contact du support avec l'additif organique est avantageusement suivie d'un séchage à une température inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 15 et 240°C, plus préférentiellement entre 30 et 220°C.

La mise en contact est généralement réalisée à une température entre 0 et 70°C, de préférence entre 10 et 60°C, et de manière particulièrement préférée à température ambiante.

Selon l'étape a), la mise en contact dudit support poreux et de l'additif organique peut se faire par toute méthode connue de l'Homme du métier. De manière préférée, on pourra employer des mélangeur convectifs, des mélangeurs à tambour ou des mélangeurs statiques. L'étape a) est réalisée avantageusement pendant une durée comprise entre 5 minutes à 5 heures selon le type de mélangeur utilisé, de préférence entre 10 minutes et 4 heures.



Selon l'invention, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel est supérieur à 0,05 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 et 5 mol/mol, plus préférentiellement compris entre 0,12 et 3 mol/mol, et de façon encore plus préférée compris entre 0,15 et 2,5 mol/mol.

Etape b)

- 5 Selon l'étape b), on met en contact le support d'alumine avec au moins un sel métallique de nickel, dont la température de fusion dudit sel métallique est comprise entre 20°C et 150°C pendant une durée comprise avantageusement entre 5 minutes à 5 heures, pour former un mélange solide, le rapport massique entre ledit sel métallique et le support d'alumine étant compris entre 0,1 et 2,3, de préférence entre 0,2 et 2.
- 10 De manière préférée le sel métallique est hydraté. De manière préférée, le sel métallique est le nitrate de nickel hexahydraté ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_{\text{fusion}} = 56,7^\circ\text{C}$ ).

Selon l'étape b), la mise en contact dudit support poreux oxyde et du sel métallique de nickel peut se faire par toute méthode connue de l'Homme du métier. De manière préférée, on pourra employer des mélangeur convectifs, des mélangeurs à tambour ou des mélangeurs  
15 statiques. L'étape b) est réalisée avantageusement pendant une durée comprise entre 5 minutes à 5 heures selon le type de mélangeur utilisé, de préférence entre 10 minutes et 4 heures.

En comparaison avec l'art antérieur décrit dans le document US 5,036,032 et reposant sur la mise en contact d'un support dans un bain de sels fondus, l'étape b) du procédé selon  
20 l'invention permet :

- un contrôle optimisé de la quantité de métal déposée sur le catalyseur ; et
- une dangerosité et un coût maîtrisés du procédé de préparation par la minimisation des quantités de précurseur métalliques employées ne dépassant pas 1 gramme de précurseur métallique pour 1 gramme de support.

25 Mise en œuvre des étapes a) et b)

Selon l'invention :

- les étapes a) et b) sont réalisées successivement dans cet ordre, ou
- les étapes a) et b) sont réalisées simultanément.

Dans un mode de réalisation préférentiel, on réalise l'étape a) avant de réaliser l'étape b).

Etape c)

Selon l'étape c), le mélange obtenu à l'issue des étapes a) et b) est chauffé sous agitation à une température comprise entre la température de fusion du sel métallique et 200°C, et avantageusement sous pression atmosphérique. De préférence, la température est comprise  
5 entre 50 et 180°C, et encore plus préférentiellement entre 60 et 160 °C.

Avantageusement, l'étape c) est réalisée pendant une durée comprise entre 5 minutes et 12 heures, de manière préférée entre 5 minutes et 4 heures.

Selon l'étape c), l'homogénéisation mécanique du mélange peut se faire par toute méthode connue de l'Homme du métier. De manière préférée, on pourra employer des mélangeurs  
10 convectifs, des mélangeurs à tambour ou des mélangeurs statiques. Encore plus préférentiellement, l'étape c) est réalisée au moyen d'un mélangeur à tambour dont la vitesse de rotation comprise entre 4 et 70 tours/minute, de préférence entre 10 et 60 tours/minute. En effet, si la rotation du tambour est trop élevée, la phase active du catalyseur ne sera pas répartie en croûte en périphérie du support, mais sera répartie de manière  
15 homogène dans tout le support, ce qui n'est pas souhaitable.

Etape d) Séchage précurseur de catalyseur

L'étape d) de séchage du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape c) est effectuée à une température inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 15 et 180°C, plus préférentiellement entre 30 et 160°C, encore plus préférentiellement entre 50 et 150°C,  
20 et de manière encore plus préférentielle entre 70 et 140°C, typiquement pendant une durée comprise entre 10 minutes et 24 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration. La température de séchage de l'étape d) est en règle générale plus élevée que la température de chauffage de l'étape c). De préférence, la température de séchage de l'étape d) est au moins de 10°C plus élevée que la  
25 température de chauffage de l'étape c).

L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène ou sous un mélange de gaz inerte et d'oxygène. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière  
30 préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique et en présence d'air ou d'azote.



Etape e) Traitement thermique du catalyseur séché

Le précurseur de catalyseur séché subit une étape complémentaire de traitement thermique, avant l'étape f) optionnelle de réduction, à une température comprise entre 250 et 1000°C et de préférence entre 250 et 750°C, typiquement pendant une durée comprise entre 15  
5 minutes et 10 heures, sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, en présence d'eau ou non. Des durées de traitement plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessaire d'amélioration.

On entend par « traitement thermique » le traitement en température respectivement sans présence ou en présence d'eau. Dans ce dernier cas, le contact avec la vapeur d'eau peut  
10 se dérouler à pression atmosphérique ou en pression autogène. Plusieurs cycles combinés sans présence ou avec présence d'eau peuvent être réalisés. Après ce ou ces traitement(s), le précurseur de catalyseur comprend du nickel sous forme oxyde, c'est-à-dire sous forme NiO.

En cas de présence d'eau, la teneur en eau est de préférence comprise entre 150 et 900  
15 grammes par kilogramme d'air sec, et de manière encore plus préférée, entre 250 et 650 grammes par kilogramme d'air sec.

Etape f) Réduction par un gaz réducteur (étape optionnelle)

Préalablement à l'utilisation du catalyseur dans le réacteur catalytique et la mise en œuvre d'un procédé d'hydrogénation, on effectue avantageusement au moins une étape de  
20 traitement réducteur f) en présence d'un gaz réducteur après l'étape e) de manière à obtenir un catalyseur comprenant du nickel au moins partiellement sous forme métallique.

Ce traitement permet d'activer ledit catalyseur et de former des particules métalliques, en particulier du nickel à l'état zéro valent. Ledit traitement réducteur peut être réalisé *in-situ* ou  
25 *ex-situ* c'est-à-dire après ou avant le chargement du catalyseur dans le réacteur d'hydrogénation.

Le gaz réducteur est de préférence l'hydrogène. L'hydrogène peut être utilisé pur ou en mélange (par exemple un mélange hydrogène / azote, ou hydrogène / argon, ou hydrogène / méthane). Dans le cas où l'hydrogène est utilisé en mélange, toutes les proportions sont envisageables.

Ledit traitement réducteur est réalisé à une température comprise entre 120 et 500°C, de préférence entre 150 et 450°C. Lorsque le catalyseur ne subit pas de passivation, ou subit un traitement réducteur avant passivation, le traitement réducteur est effectué à une température comprise entre 180 et 500°C, de préférence entre 200 et 450°C, et encore plus  
5 préférentiellement entre 350 et 450°C. Lorsque le catalyseur a subi au préalable une passivation, le traitement réducteur est généralement effectué à une température comprise entre 120 et 350°C, de préférence entre 150 et 350°C.

La durée du traitement réducteur est généralement comprise entre 2 et 40 heures, de préférence entre 3 et 30 heures. La montée en température jusqu'à la température de  
10 réduction désirée est généralement lente, par exemple fixée entre 0,1 et 10°C/min, de préférence entre 0,3 et 7°C/min.

Le débit d'hydrogène, exprimé en L/heure/gramme de catalyseur est compris entre 0,01 et 100 L/heure/gramme de catalyseur, de préférence entre 0,05 et 10 L/heure/gramme de catalyseur, de façon encore plus préférée entre 0,1 et 5 L/heure/gramme de catalyseur.

#### 15 Etape g) Passivation (optionnelle)

Le catalyseur préparé selon le procédé selon l'invention peut avantageusement subir une étape de passivation par un composé soufré qui permet d'améliorer la sélectivité des catalyseurs et d'éviter les emballements thermiques lors des démarrages de catalyseurs neufs (« *run-away* » selon la terminologie anglo-saxonne). La passivation consiste  
20 généralement à empoisonner irréversiblement par le composé soufré les sites actifs les plus virulents du nickel qui existent sur le catalyseur neuf et donc à atténuer l'activité du catalyseur en faveur de sa sélectivité. L'étape de passivation est réalisée par la mise en œuvre de méthodes connues de l'Homme du métier

L'étape de passivation par un composé soufré est généralement effectuée à une  
25 température comprise entre 20 et 350°C, de préférence entre 40 et 200°C, pendant 10 à 240 minutes. Le composé soufré est par exemple choisi parmi les composés suivants: thiophène, thiophane, alkylmonosulfures tels que diméthylsulfure, diéthylsulfure, dipropylsulfure et propylméthylsulfure ou encore un disulfure organique de formule HO-R<sub>1</sub>-S-S-R<sub>2</sub>-OH tel que le di-thio-di-éthanol de formule HO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-S-S-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OH (appelé souvent DEODS). La teneur  
30 en soufre est généralement comprise entre 0,1 et 2 % poids dudit élément par rapport au poids total du catalyseur.



## Procédé d'hydrogénation des aromatiques

La présente invention a également pour objet un procédé d'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou polyaromatique contenu dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, généralement entre 20 et 650°C, et de préférence entre 20 et 450°C. Ladite charge d'hydrocarbures contenant au moins un composé aromatique ou polyaromatique peut être choisi parmi les coupes pétrolières ou pétrochimiques suivantes : le reformat du reformage catalytique, le kérosène, le gazole léger, le gazole lourd, les distillats de craquage, tels que l'huile de recyclage du craquage catalytique en lit fluidisé (FCC, « *Fluid Catalytic Cracking* » selon la terminologie anglosaxonne), le gazole d'unité de cokéfaction, les distillats d'hydrocraquage.

La teneur en composés aromatiques ou polyaromatiques contenus dans la charge d'hydrocarbures traitée dans le procédé d'hydrogénation selon l'invention est généralement compris entre 0,1 et 80% en poids, de préférence entre 1 et 50% en poids, et de manière particulièrement préférée entre 2 et 35% en poids, le pourcentage étant basé sur le poids total de la charge d'hydrocarbures. Les composés aromatiques présents dans ladite charge d'hydrocarbures sont par exemple le benzène ou des alkylaromatiques tels que le toluène, l'éthylbenzène, l'o-xylène, le m-xylène, ou le p-xylène, ou encore des aromatiques ayant plusieurs noyaux aromatiques (polyaromatiques) tels que le naphthalène.

La teneur en soufre ou en chlore de la charge est généralement inférieure à 5000 ppm poids de soufre ou de chlore, de préférence inférieure à 100 ppm poids, et de manière particulièrement préférée inférieure à 10 ppm poids.

La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques est par exemple réalisée par injection, en courant ascendant ou descendant, de la charge d'hydrocarbures et de l'hydrogène dans au moins un réacteur à lit fixe. Ledit réacteur peut être de type isotherme ou de type adiabatique. Un réacteur adiabatique est préféré. La charge d'hydrocarbures peut avantageusement être diluée par une ou plusieurs ré-injection(s) de l'effluent, issu dudit réacteur où se produit la réaction d'hydrogénation des aromatiques, en divers points du réacteur, situés entre l'entrée et la sortie du réacteur afin de limiter le gradient de température dans le réacteur. La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation des aromatiques selon l'invention peut également être avantageusement réalisée par l'implantation d'au moins dudit catalyseur supporté dans une colonne de distillation réactive ou dans des réacteurs - échangeurs ou dans un réacteur dans lequel le catalyseur est en suspension (« *slurry* » selon la

terminologie anglo-saxonne). Le flux d'hydrogène peut être introduit en même temps que la charge à hydrogéner et/ou en un ou plusieurs points différents du réacteur.

L'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide. D'une manière générale, l'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques s'effectue à une température comprise entre 30 et 350°C, de préférence entre 50 et 325°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, de préférence entre 0,5 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,1 et 10 h<sup>-1</sup> d'une charge d'hydrocarbures contenant des composés aromatiques ou polyaromatiques et ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, généralement entre 20 et 650°C, et de préférence entre 20 et 450°C.

Le débit d'hydrogène est ajusté afin d'en disposer en quantité suffisante pour hydrogéner théoriquement l'ensemble des composés aromatiques et de maintenir un excès d'hydrogène en sortie de réacteur.

La conversion des composés aromatiques ou polyaromatiques est généralement supérieure à 20% en mole, de préférence supérieure à 40% en mole, de manière plus préférée supérieure à 80% en mole, et de manière particulièrement préférée supérieure à 90 % en mole des composés aromatiques ou polyaromatiques contenus dans la charge hydrocarbonée. La conversion se calcule en divisant la différence entre les moles totales des composés aromatiques ou polyaromatiques dans la charge d'hydrocarbures et dans le produit par les moles totales des composés aromatiques ou polyaromatiques dans la charge d'hydrocarbures.

Selon une variante particulière du procédé selon l'invention, on réalise un procédé d'hydrogénation du benzène d'une charge d'hydrocarbures, tel que le reformat issu d'une unité de reformage catalytique. La teneur en benzène dans ladite charge d'hydrocarbures est généralement comprise entre 0,1 et 40% poids, de préférence entre 0,5 et 35% poids, et de manière particulièrement préférée entre 2 et 30% poids, le pourcentage en poids étant basé sur le poids total de la charge d'hydrocarbures.

La teneur en soufre ou en chlore de la charge est généralement inférieure à 10 ppm poids de soufre ou chlore respectivement, et de préférence inférieure à 2 ppm poids.



L'hydrogénation du benzène contenu dans la charge d'hydrocarbures peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide. Lorsqu'elle est réalisée en phase liquide, un solvant peut être présent, tel que le cyclohexane, l'heptane, l'octane. D'une manière générale, l'hydrogénation du benzène s'effectue à une température comprise  
5 entre 30 et 250°C, de préférence entre 50 et 200°C, et de manière plus préférée entre 80 et 180°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, de préférence entre 0,5 et 4 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(benzène) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,5 et 10 h<sup>-1</sup>.

La conversion du benzène est généralement supérieure à 50% en mole, de préférence  
10 supérieure à 80% en mole, de manière plus préférée supérieure à 90% en mole et de manière particulièrement préférée supérieure à 98 % en mole.

L'invention va maintenant être illustré via les exemples ci-après qui ne sont nullement limitatifs.

### Exemples

15 Pour tous les catalyseurs mentionnés dans les exemples mentionnées ci-après, le support est une alumine AL-1 présentant une surface spécifique de 80 m<sup>2</sup>/g, un volume poreux de 0,7 mL/g et un diamètre médian mésoporeux de 12 nm.

#### Exemple 1 (conforme)

10 g de support d'alumine AL-1 sont mis en contact avec 1,96 g d'acide citrique dissous  
20 dans 5,4 g d'eau. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 2 heures à 60°C puis 12 heures à 120°C.

Ensuite, le support est mis en contact avec 9,47 g de nitrate de nickel hexa hydratée dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes  
25 pendant 15 minutes. Le ratio molaire en poids entre l'acide citrique et le nickel est de 0,2.

La teneur en nickel visée sur cette étape est de 25% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

On obtient le catalyseur A contenant 25 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids  
30 total du catalyseur. Les caractéristiques du catalyseur A ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

Exemple 2 (conforme)

10 g de support alumine AL-1 sont mis en contact avec 3,96 g d'acide citrique dissous dans 10 g d'eau. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 2 heures à 60°C puis 12 heures à 120°C. Ensuite, le support est mis en contact avec 9,47 g de nitrate de nickel  
5 hexa hydratée dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes pendant 15 minutes. Le ratio molaire acide citrique sur Ni est de 0,4.

La teneur en nickel visée sur cette étape est de 25% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C,  
10 puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

On obtient le catalyseur B contenant 25 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur. Les caractéristiques du catalyseur B ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

Exemple 3 (conforme)

15 10 g de support d'alumine AL-1 sont mis en contact avec 0,77 g d'acide glycolique dissous dans 5,4 g d'eau. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 2 heures à 60°C puis 12 heures à 120°C.

Ensuite, le support est mis en contact avec 9,47 g de nitrate de nickel hexa hydratée dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est  
20 ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes pendant 15 minutes. Le ratio molaire acide glycolique sur Ni est de 0,2.

La teneur en Ni visée sur cette étape est de 25% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

25 On obtient le catalyseur C contenant 25 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur. Les caractéristiques du catalyseur C ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.



Exemple 4 (non conforme)

10 g de support d'alumine AL-1 sont imprégnés à sec avec 15,78 g de nitrate de nickel hexa hydraté dans un tambour à 25°C qui tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes. Le tambour est ensuite mis à chauffer jusqu'à 62°C et tourne à une vitesse de 40 à 50 tours par minutes pendant 15 minutes.

La teneur en Ni visée sur cette étape est de 25% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

On obtient le catalyseur D contenant 25 % en poids de l'élément nickel par rapport au poids total du catalyseur. Les caractéristiques du catalyseur D ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

Exemple 5 : Caractérisation

Tous les catalyseurs contiennent les teneurs visées lors de l'imprégnation c'est-à-dire 25% (caractérisé par Fluorescence X) par rapport au poids total du catalyseur. La tailles de particules de NiO obtenue après l'étape de calcination a été déterminée par analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur des échantillons de catalyseur sous forme de poudre. Les caractéristiques des catalyseurs A à D sont répertoriées dans le tableau 1 ci-dessous.

Catalyseur	Teneur Ni (% pds)	Taille des particules (nm)
A (conforme)	25	2,8
B (conforme)	25	2,3
C (conforme)	25	2,8
D (non conforme)	25	21

Exemple 6 : Les catalyseurs A à D décrits dans les exemples ci-dessus sont testés vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation du toluène.

La réaction d'hydrogénation du toluène est opérée dans un autoclave de 500 mL en acier inoxydable, muni d'une agitation mécanique à entraînement magnétique et pouvant fonctionner sous une pression maximale de 100 bar (10 MPa) et des températures comprises entre 5°C et 200°C.

Préalablement à son introduction dans l'autoclave, une quantité de 2 mL de catalyseur est réduite *ex situ* sous un flux d'hydrogène de 1 L/h/g de catalyseur, à 400 °C pendant 16 heures (rampe de montée en température de 1 °C/min), puis elle est transvasée dans l'autoclave, à l'abri de l'air. Après ajout de 216 mL de n-heptane (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC), l'autoclave est fermé, purgé, puis pressurisé sous 35 bar (3,5 MPa) d'hydrogène, et porté à la température du test égale à 80°C. Au temps t=0, environ 26 g de toluène (fournisseur SDS®, pureté > 99.8%) sont introduits dans l'autoclave (la composition initiale du mélange réactionnel est alors toluène 6% poids / n-heptane 94% poids) et l'agitation est mise en route à 1600 tr/min. La pression est maintenue constante à 35 bar (3,5 MPa) dans l'autoclave à l'aide d'une bouteille réservoir située en amont du réacteur.

L'avancement de la réaction est suivi par prélèvement d'échantillons du milieu réactionnel à intervalles de temps réguliers : le toluène est totalement hydrogéné en méthylcyclohexane. La consommation d'hydrogène est également suivie au cours du temps par la diminution de pression dans une bouteille réservoir située en amont du réacteur. L'activité catalytique est exprimée en moles de H<sub>2</sub> consommées par minute et par gramme de Ni.

Les activités catalytiques mesurées pour les catalyseurs A à D sont reportées dans le Tableau 2 ci-après. Elles sont rapportées à l'activité catalytique mesurée pour le catalyseur D ( $A_{HYD}$ ).

Catalyseur	Teneur en Ni (%)	Taille des particules de Ni <sup>o</sup> (nm)	$A_{HYDAro}$ (%)
A (conforme)	25	2,8	220
B (conforme)	25	2,3	250
C (conforme)	25	2,8	250
D (non conforme)	25	21	100

Les catalyseurs A, B et C selon l'invention conduisent à des activités en hydrogénation sélectives très importantes. Dans l'exemple 4, l'additif n'a pas été ajouté ce qui conduit au catalyseur D avec une activité très en retrait du fait de la taille des particules de nickel de 20 nm, soit 10 fois plus importante que pour les catalyseurs selon l'invention.



## REVENDICATIONS

1. Catalyseur d'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques comprenant une phase active à base de nickel et un support d'alumine, ladite phase active ne comprend pas de métal du groupe VIB, ledit catalyseur comprenant entre 20 et 60 %  
5 poids de nickel élémentaire par rapport au poids total du catalyseur, la taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, est inférieure à 18 nm, ledit catalyseur étant susceptible d'être obtenu par le procédé comprenant au moins les étapes suivantes :
  - a) on met en contact le support d'alumine avec au moins un additif organique  
10 comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel étant supérieur à 0,05 mol/mol ;
  - b) on met en contact le support d'alumine avec au moins un sel métallique de nickel, à une température inférieure à la température de fusion dudit sel métallique de nickel, pour former un mélange solide, le rapport massique entre ledit sel métallique et le  
15 support d'alumine étant compris entre 0,1 et 2,3,  
les étapes a) et b) étant réalisées soit successivement dans cet ordre, soit simultanément ;
  - c) on chauffe sous agitation le mélange solide obtenu à l'issue des étapes a) et b) à une température comprise entre la température du fusion dudit sel métallique et 200°C,  
20 pour obtenir un précurseur de catalyseur ;
  - d) on sèche le précurseur de catalyseur à l'issue de l'étape c) à une température inférieure à 250°C pour obtenir un précurseur de catalyseur séché ;
  - e) on réalise une étape de traitement thermique du précurseur de catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape d) à une température comprise entre 250 et 1000°C.
- 25 2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé ce que la taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, est comprise entre 0,5 et 12 nm.
3. Catalyseur selon les revendications 1 ou 2, caractérisé ce que la taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, est comprise entre 1 et 5 nm.

4. Procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques comprenant une phase active à base de nickel et un support d'alumine, ladite phase active ne comprend pas de métal du groupe VIB, ledit catalyseur comprenant entre 20 et 60 % poids de nickel élémentaire par rapport au poids total du catalyseur, la taille des particules de nickel dans le catalyseur, mesurée sous forme oxyde, est inférieure à 18 nm, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- 5 a) on met en contact le support d'alumine avec au moins un additif organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel étant supérieur à 0,05 mol/mol ;
- 10 b) on met en contact le support d'alumine avec au moins un sel métallique de nickel, à une température inférieure à la température de fusion dudit sel métallique de nickel, pour former un mélange solide, le rapport massique entre ledit sel métallique et le support d'alumine étant compris entre 0,1 et 2,3,
- 15 les étapes a) et b) étant réalisées soit successivement dans cet ordre, soit simultanément ;
- c) on chauffe sous agitation le mélange solide obtenu à l'issue des étapes a) et b) à une température comprise entre la température du fusion dudit sel métallique et 200°C, pour obtenir un précurseur de catalyseur ;
- 20 d) on sèche le précurseur de catalyseur à l'issue de l'étape c) à une température inférieure à 250°C pour obtenir un précurseur de catalyseur séché ;
- e) on réalise une étape de traitement thermique du précurseur de catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape d) à une température comprise entre 250 et 1000°C.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la température de fusion dudit sel métallique est comprise entre 20°C et 150°C.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, dans lequel le rapport molaire entre ledit additif organique introduit à l'étape a) et l'élément nickel introduit à l'étape b) est compris entre 0,1 et 5,0 mol/mol.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans lequel les étapes a) et b) sont réalisées simultanément.



8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, dans lequel l'additif organique est choisi parmi les aldéhydes renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule, les cétones ou polycétones renfermant 3 à 18 atomes de carbone par molécule, les éthers et les esters renfermant 2 à 14 atomes de carbone par molécule, les alcools ou polyalcools renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule et les acides carboxyliques ou polyacides carboxyliques renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule, ou une combinaison des différents groupes fonctionnels ci-dessus
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, dans lequel ledit additif organique de l'étape a) est choisi parmi l'acide formique, le formaldéhyde, l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide glycolique, l'acide malonique, l'acide lévulinique, l'éthanol, le méthanol, le formiate d'éthyle, le formiate de méthyle, le paraldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide gamma-valérolactone, le glucose et le sorbitol.
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'additif organique est choisi parmi l'acide citrique, l'acide formique, l'acide glycolique, l'acide lévulinique et l'acide oxalique.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, dans lequel l'étape c) est réalisée au moyen d'un tambour fonctionnant à une vitesse comprise entre 4 et 70 tours par minute.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 11, dans lequel à l'étape b) le rapport massique entre ledit sel métallique et le support d'alumine est compris entre 0,2 et 2.
13. Procédé d'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou polyaromatique contenu dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, ledit procédé étant réalisé en phase gazeuse ou en phase liquide, à une température comprise entre 30 et 350°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h<sup>-1</sup>, en présence d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou préparé selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 12.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2020/084661**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C10G 49/04</i> (2006.01)i; <i>B01J 23/755</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/00</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/02</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10G; B01J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2017001863 A1 (PARK JI CHAN [KR] ET AL) 05 January 2017 (2017-01-05) claims; examples	1,2 4-12
X Y	XUE LIU ET AL. "Drying of Ni/Alumina Catalysts: Control of the Metal Distribution Using Surfactants and the Melt Infiltration Method" <i>INDUSTRIAL &amp; ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH</i> , Vol. 53, No. 14, 09 April 2014 (2014-04-09), pages 5792-5800 DOI: 10.1021/ie500099c ISSN: 0888-5885, XP055716163 page 5793	1,2 4-12
X Y	FR 3076747 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 19 July 2019 (2019-07-19) claims; examples	1-3,13 4-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>10 December 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>18 December 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Van der Poel, Wim</b> Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2020/084661**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2017001863	A1	05 January 2017	KR	101634946	B1	01 July 2016
				US	2017001863	A1	05 January 2017
FR	3076747	A1	19 July 2019	EP	3740309	A1	25 November 2020
				FR	3076747	A1	19 July 2019
				US	2020338531	A1	29 October 2020
				WO	2019137836	A1	18 July 2019

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2020/084661

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C10G49/04 B01J23/755 B01J37/00 B01J37/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10G B01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2017/001863 A1 (PARK JI CHAN [KR] ET AL) 5 janvier 2017 (2017-01-05)	1,2
Y	revendications; exemples -----	4-12
X	XUE LIU ET AL: "Drying of Ni/Alumina Catalysts: Control of the Metal Distribution Using Surfactants and the Melt Infiltration Method", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, vol. 53, no. 14, 9 avril 2014 (2014-04-09), pages 5792-5800, XP055716163, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie500099c	1,2
Y	page 5793 -----	4-12
X	FR 3 076 747 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 19 juillet 2019 (2019-07-19)	1-3,13
Y	revendications; exemples -----	4-12
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  10 décembre 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  18/12/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Van der Poel, Wim



**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2020/084661

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2017001863 A1	05-01-2017	KR 101634946 B1 US 2017001863 A1	01-07-2016 05-01-2017
-----			
FR 3076747 A1	19-07-2019	EP 3740309 A1 FR 3076747 A1 US 2020338531 A1 WO 2019137836 A1	25-11-2020 19-07-2019 29-10-2020 18-07-2019
-----			